

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-193912

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

C01B 13/32

C01B 33/18

C01F 5/04

C01F 7/42

(21)Application number : 04-025643

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 16.01.1992

(72)Inventor : KONYA YOSHIHARU
KAMIYA SUMIO
ABE SAN

(54) PRODUCTION OF METAL OXIDE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To control the particle diameter of metal oxide powder when this metal oxide powder is obtd. by the oxidation combustion of metal powder.

CONSTITUTION: When metal powder fed with carrier gas and oxygen are introduced into a flame from a burner formed with combustible gas and metal oxide powder is produced by continuous oxidation combustion, the amt. of moisture in the flame for combustion is regulated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3253338

[Date of registration] 22.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3253338号
(P3253338)

(45)発行日 平成14年2月4日(2002.2.4)

(24)登録日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 1 B 13/32

C 0 1 B 13/32

33/18

33/18

Z

C 0 1 G 1/02

C 0 1 G 1/02

請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-25643

(22)出願日 平成4年1月16日(1992.1.16)

(65)公開番号 特開平5-193912

(43)公開日 平成5年8月3日(1993.8.3)

審査請求日 平成10年12月18日(1998.12.18)

(73)特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(73)特許権者 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 紺谷 義治

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越

化学工業株式会社 磯部工場内

(72)発明者 ▲神▼谷 純生

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自

動車株式会社内

(74)代理人 100062823

弁理士 山本 亮一 (外1名)

審査官 安齋 美佐子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属酸化物粉末の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリアガスで同伴した金属粉末と酸素とを可燃性ガスにより形成したバーナー火炎中に導入し、連続的な酸化燃焼によって金属酸化物粉末を製造する方法において、支燃性ガスとして供給する酸素中の水分量、キャリアガス中の水分量、金属粉末中の水分量の一つを調整することにより、燃焼火炎中の水分量を調整することを特徴とする金属酸化物粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属酸化物粉末の製造方法、特に燃焼により生成する金属酸化物粉末の粒子径を制御できる金属酸化物粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

2

【従来の技術】 金属酸化物粉末の製造方法については、金属粉末を火炎中に導入し、酸素含有雰囲気下で連続的に爆発燃焼をさせる方法が公知とされており（特開昭60-255602号公報参照）、これによれば酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、二酸化けい素などを超微粒子状で熱効率、量産性よく生産することができる。とされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この方法では金属粉末の熔融微細化、蒸発、酸化燃焼という一連の工程が瞬時に併行して起こるために、この酸化反応速度を調整することができず、したがって生成する金属酸化物粉末の粒子径を制御することが困難であるという不利がある。また、これについては燃焼火炎の外側から水を噴霧する方法も提案されている（特開昭64-79004号公報参

照)が、これには燃焼火炎中で水の急激な蒸発によって蒸発潜熱が奪われると共に、体積膨張が起り、火炎温度の低下と火炎の乱れが生じるために、この場合でも生成する金属酸化物粉末の粒子径を制御することが困難になるという欠点がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような欠点を解決した金属酸化物粉末の製造方法に関するものであり、これはキャリアガスを同伴した金属粉末と酸素とを可燃性ガスにより形成したバーナー火炎中に導入し、連続的な酸化燃焼によって金属酸化物粉末を製造する方法において、支燃性ガスとして供給する酸素中の水分量、キャリアガス中の水分量、金属粉末中の水分量の一つを調整することにより、燃焼火炎中の水分量を調整することを特徴とするものである。

【0005】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明者らは、粒子径の制御された金属酸化物粉末の製造方法について種々検討した結果、金属粉末を可燃性ガスで形成したバーナー火炎中で酸化燃焼させるときに、この燃焼火炎中の水分量を調整すれば生成する金属酸化物粉末の粒子径を制御することができることを見出して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0006】

【0007】本発明における金属粉末からの金属酸化物粉末の製造は公知の方法に準じて行なわれる。したがって、この金属としてはシリコン、アルミニウム、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、その他ムライト組成を形成するアルミニウムとシリコンとの混合物などが例示される。この金属は本発明の目的物が金属酸化物粉末であることから、金属粉末として供給されるが、高純度の金属酸化物粉末を得るためには純度が99.9%以上のものとするのがよい。

【0008】この金属粉末は、火炎中に別途酸素ガスが供給されているので、バーナー火炎中における酸化燃焼によって金属酸化物とされるのであるが、このもののバーナーへの導入はキャリアガスへの同伴によって行なわれる。このキャリアガスとしては窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスまたは空気を用いればよい。この場合における金属粉末の粒度分布やキャリアガス中の金属粉末濃度は、バーナー火炎中で粉塵爆発に必要な粉塵雲を形成する条件の範囲内にあればよく、具体的には200メッシュの篩を通過し、なだらかな粉度分布をもち、爆発下限以上の粉塵濃度をもつものとするがよいが、好ましくは粒子径が10μm以下の微粉を含むものとするのがよい。

【0009】この金属粉末はバーナー火炎中での爆発燃焼によって金属酸化物粉末とされるのであるが、この金属粉末の連続爆発を安定して形成させるための種火としては可燃性ガスによる燃焼火炎を使用することがよい。

この可燃性ガスとしてはメタン、プロパンなどのような化学式 $C_n H_{2n+2}$ で示される炭素水素ガスまたは水素ガスをを用いればよいが、この種火用の燃焼火炎は粉塵爆発を形成するのに必要な最小着火エネルギーを与えればよいので、反応容器の熱負荷を減らすということから可燃性ガスをできるだけ少ないものとするのがよい。

【0010】この金属粉末および燃焼用ガスは通常室温で供給されるが、反応容器は燃焼火炎温度が1,000℃以上となるためにアルミナなどの耐熱材料で内張りしたものとすることがよく、これは煙道側に排風機を設けて吸引し、圧力が大気圧基準で-200mmHgから-100mmHgの負圧となるようにすることがよい。

【0011】この金属粉末はキャリアガスに同伴されてバーナーから反応容器内に放出され、種火火炎によって着火し、連続的に爆発燃焼して金属酸化物粉末となり、反応容器中の捕集機で回収されるのであるが、この場合には酸化反応熱が大きいことから、生成する金属酸化物粉末の粒子径を制御することができず、このようにして得られた金属酸化物粉末は通常その粒子径は微細なものとなる。

【0012】本発明ではこの金属粉末の酸化燃焼による金属酸化物粉末の製造が燃焼火炎中における水分量の調整下において行なわれる。すなわち、この燃焼火炎中において金属粉末は輻射熱および熱伝導により熱を受け、これと併行して粒子表面での酸化反応で自己発熱して昇温するのであるが、この酸化反応による発熱の大きいほど金属粒子の熔融微細化と表面蒸発が促進され、生成する金属酸化物粉末はより微細化される。

【0013】しかし、金属粒子の酸化反応は水分の存在により促進されることが知られており、これは水蒸気の金属粒子への拡散が酸素より速く、金属粒子をMで表わすと



のように金属酸化物 M_xO_y が生成することによるものであることから、この燃焼火炎中の水分量を調整すれば火炎を乱さずに金属酸化物粉末の粒子径を制御することができることになる。

【0014】なお、本発明ではこの燃焼火炎中の水分量が調整されるのであるが、この水分量の調整は、

- 1) 支燃性ガスとして供給する酸素中の水分を調整する方法、
- 2) キャリアガスとして供給する窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスまたは空気中の水分を調整する方法、
- 3) 金属粉末中の水分を調整する方法、という3種の方法のいずれかでいえばよい。

【0015】この第1の酸素ガス中の水分を調整する方法および第2のキャリアガス中の水分を調整する方法は、具体的には、除湿された酸素またはキャリアガスを5℃以上80℃以下の範囲で温度調整された純水中にバ

ブリングして、上記設定温度範囲内の飽和水蒸気を含んだ酸素を供給するものであるが、これによれば供給する水蒸気と酸素またはキャリアガスとを容積比率で 0.01~0.88 の範囲に調整することができる。なお、ここに使用する酸素は露点が -5℃ 以下のものとし、バブリング槽中の純水の温度は 5℃ 以上、80℃ 以下とすることが好ましいが、室温以上の飽和水蒸気を含む酸素またはキャリアガスを供給するときには、供給配管内での水の凝縮を防止するためにバブリング槽からバーナーまでの配管は保温またはヒーター加熱することが好ましい。

【0016】

【0017】さらにこの第 3 の金属粉末中の水分量の調整は、具体的には調湿された容器内に金属粉末を保存して吸湿水分を調整すればよいが、吸湿水分を含まない金属粉末は乾燥処理後、除湿窒素ガス雰囲気下に保存すればよい。なお、この金属粉末は吸湿水分が多過ぎると凝集、付着する傾向が強くなり、供給が困難となるので、この金属粉末の吸着水分は 0.1 重量% 以下とすることが好ましい。

【0018】本発明による金属酸化物粉末の製造は上記したような方法で燃焼火炎中の水分量を調整することによって行なわれるが、これによれば燃焼火炎を乱すことなく、生成する金属酸化物粉末の粒子径を制御することができる。なお、このようにして得られた金属酸化物粉末は燃焼排ガスと共に煙道に送られ、冷却されたのち金属酸化物粉末だけが分離補集されて製品とされるが、この分離補集はサイクロン、バグフィルターで行えばよい。

【0019】つぎに本発明による金属酸化物粉末の製造に使用される反応装置を添付の図面にもとづいて説明する。図 1 はこの反応装置の縦断面図を示したものであるが、金属粉末 2 は原料ホッパー 1 から定量供給機 3 で切り出され、キャリアガス 4 に同伴されて導入管 5 を通り、バーナー 6 に導かれる。反応容器 7 は耐熱レンガ 8 で内張りされたものとされており、金属粉末 2 はこの反応容器 7 に放出され、反応容器内に形成されている種火火炎により着火して燃焼火炎 9 を形成する。この燃焼反応により生成した金属酸化物粉末は排ガスと共に煙道 10 *

* を通って冷却され、金属酸化物粉末は補集機 11 で分離補集され、排ガスは排風機 12 により排気される。

【0020】また、図 2 はここに使用される支燃性酸素ガスを調湿するための調湿機構を示す縦断面図であるが、この場合水槽 22 内の温度計 25 と外部温度調整器 23 により純水 24 の温度を調整し、先端に多孔板をもつ導入管 21 に酸素 20 を供給し、純水中の多孔板から連続的に気泡を発生させ、設定温度での飽和水蒸気を含む酸素ガスを保温機または加熱ヒーター 27 でおおわれた導入管 26 を通してバーナー 6 に供給すればよい。

【0021】

【実施例】 つぎに本発明の実施例、参考例をあげる。

【実施例 1】

図 1 に示した反応装置を使用し、この反応容器 7 はアルミナレンガ 8 で内張りをした内径 350mm、高さ 2,000mm の円筒状のものとし、この反応容器 7 に種火用バーナーからプロパン 0.1Nm³/時、酸素 1.0Nm³/時を供給して予じめ種火を形成させた。ついで、この酸素を 2.5Nm³/時に増し、キャリアガスとしての 3Nm³/時の窒素ガスで平均粒子径が 20μm で純度が 99.8% であるシリコン粉末 2 を 2.1kg/時で供給し、着火とともに連続的に燃焼火炎を形成させた。

【0022】この際、支燃性ガスとしての酸素ガス 2.5Nm³/時を 20℃ に温度調節した純水槽中にバブリングし、20℃ の飽和水蒸気を含んだ調湿ガスとしてバーナー 6 を経て反応容器に供給した。シリコン粉末の燃焼により生成したシリカ粉末を透過顕微鏡 (TEM) で観察したところ、このものは純度が 99.8% の真球状のアモルファスで平均粒子径が 2.8μm のものであり、運転時間 1.5 時間でバグフィルターに補集されたシリカ粉末は 6.0kg で、この理論生成量に対する収率は 92% であった。

【0023】なお、この場合、純水槽内の水温を 50℃、80℃ に変えたほかは上記と同じ条件でシリカ生成を行なったところ、生成したシリカ粉末の粒子径、純度、収率は表 1 に示したとおりの結果を示した。

【0024】

【表 1】

水温	酸素中の水蒸気濃度 (Vol%)	シリカ平均粒子径 (μm)	シリカ形状	シリカ純度 (%)	シリカ収率 (%)
20	2.3	2.8	真球状	99.9	92
50	12.2	1.8	↑	99.9	90
80	46.7	0.7	↑	99.9	89

【0027】

【0028】

【0029】 [参考例]

実施例 1 と同じ反応容器を使用し、この反応容器 7 に種火用バーナーから一酸化炭素 $0.2 \text{ Nm}^3/\text{時}$ 、酸素 $0.4 \text{ Nm}^3/\text{時}$ を供給して予じめ種火を形成しておき、その後酸素を $2 \text{ Nm}^3/\text{時}$ に増加し、キャリアガスとしての $2.5 \text{ Nm}^3/\text{時}$ の窒素ガスで平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 、純度が 99.6% のシリコン粉末を $2.0 \text{ kg}/\text{時}$ 供給し、着火と共に連続的に燃焼火炎を形成させた。支燃性ガスとしての酸素は露点が -70°C のものとし、この燃焼で生成したシリカ粉末を透過顕微鏡でしらべたところ、このものは真球状のアモルファスで平均粒子径が $4.1 \mu\text{m}$ 、純度が 99.8% のものであり、これを 1 時間連続運転したときにバグフィルターで捕集したシリカ粉末は 4.0 kg で、収率は 93% であった。

【0030】

【発明の効果】金属粒子の酸化反応が水分の存在により促進され、本発明においてはこの燃焼火炎中における水分量が調整されるので、火炎を乱さずに金属酸化物粉末*

* の製造が行なわれ、このときの金属酸化物粉末の粒子径が制御されるという有利性が与えられる。

【図面の簡単な説明】

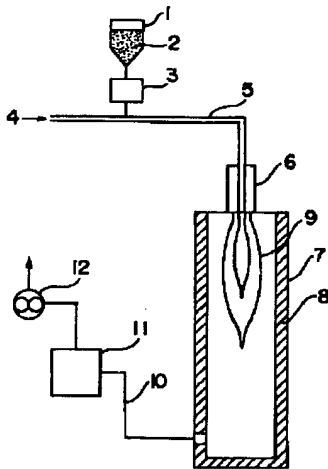
【図 1】本発明による金属酸化物粉末の製造に使用される反応装置の縦断面図を示したものである。

【図 2】本発明による金属酸化物粉末の製造に使用される反応装置における支燃性酸素ガスの調湿装置の縦断面図を示したものである。

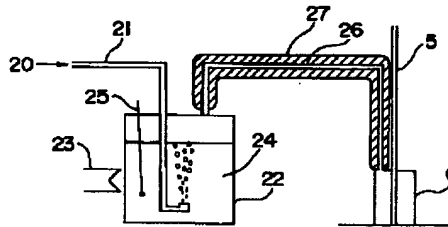
【符号の説明】

1・・・原料ホッパー、	2・・・金属粉
末、3・・・定量供給機、	4・・・キャ
リアガス、5・・・導入管、	6・・・
バーナー、7・・・反応容器、	8・・・
耐熱レンガ、9・・・燃焼火炎、	1
0・・・煙道、11・・・捕集器、	1
2・・・排風機、20・・・酸素、	
21・・・導入管、22・・・水槽、	
23・・・温度調節機、24・・・純水、	
25・・・温度計、26・・・導入管、	
27・・・保温機またはヒーター。	

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 安部 賛
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(56)参考文献 特開 平 2-289405 (J P, A)
特開 平 2-199004 (J P, A)
特開 昭 64-79004 (J P, A)
特開 平 2-184508 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C01B 13/32

C01B 33/18

C01G 1/02

C01F 7/42

C01F 5/04

C01G 23/047

C01G 25/02